

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-346790

(43)Date of publication of application : 05.12.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/14

H01M 2/18

H01M 4/62

H01M 10/12

(21)Application number : 2002-
150317

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.2002

(72)Inventor : YONEMURA KOICHI
HORIE SHOJI

(54) LEAD ACID STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead acid storage battery in which charging shortage at the positive electrode is suppressed and which has a long life in a lead acid storage battery that has a group of electrodes constructed of the same number of sheets of a positive electrode and a negative electrode, in particular, in a lead acid storage battery in which the positive electrode and the negative electrode are constructed of Pb-Ca system alloy.

SOLUTION: The battery comprises a group of electrodes in which the number of positive electrodes and negative electrodes for a cell is equal, and Pb-Ca system alloy is used for the grid body of the positive electrode and the negative electrode, and a negative electrode in which 0.2 mass % to 0.7 mass % of carbon and 0.5 mass % to 5.0 mass % of barium sulfate and added in the quantity of negative electrode active material is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2005

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-346790

(P2003-346790A)

(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003. 12. 5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/14		H 0 1 M 4/14	Q 5 H 0 2 1
2/18		2/18	Z 5 H 0 2 8
4/62		4/62	B 5 H 0 5 0
10/12		10/12	K

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-150317(P2002-150317)

(22) 出願日 平成14年5月24日 (2002. 5. 24)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 米村 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 堀江 章二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

【課題】 正極と負極が同一枚数で構成される極板群を備えた鉛蓄電池、とりわけ正極と負極とが P b - C a 系合金で構成される鉛蓄電池における正極での充電不足を抑制し、長寿命の鉛蓄電池を提供すること。

【解決手段】 セル当たりの正極板と負極板の枚数が同数である極板群を備える、正極および負極の格子体に P b - C a 系合金を用い、負極活物質質量に対して、カーボンを 0. 2 質量% ~ 0. 7 質量% および硫酸バリウムを 0. 5 質量% ~ 5. 0 質量% 添加した負極板を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極の格子体に Pb-Ca 系合金を用い、負極活物質量に対して、カーボンを 0.2 質量%～0.7 質量%および硫酸バリウムを 0.5 質量%～5.0 質量%添加した負極板を用い、セル当たりの正極板と負極板の枚数を同数とした極板群を備えたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】 前記負極板を袋状セパレータに収納したことを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の鉛蓄電池の極板群構成として、1セル当たりの正極板の枚数に対して負極板の枚数を1枚多くしたものが用いられている。この理由として、負極の枚数を正極の枚数に対して1枚増やすことで、負極の活物質量および表面積を正極に対して余裕をもたせ、負極の充電受入性を良好に保ちながら、蓄電池の容量低下を抑制して寿命を維持するためである。

【0003】ところが近年、蓄電池のエネルギー密度の向上やそれによる軽量化、さらには製品の価格低減や生産性の向上を図るために、正極と負極の枚数を同一とすることが行われるようになった。正極と負極の構成枚数を同一とした場合、蓄電池の価格低減や生産性では有利になるものの、放電量に対して充電量を削減した充放電サイクルを繰返して行くと、蓄電池の容量が急激に低下し、早期に寿命低下するということがわかってきた。

【0004】従来から、車両用の鉛蓄電池では例えば12V鉛蓄電池の場合、充電電圧を14.0V～14.5V程度に設定することによって、蓄電池の充電状態（以下、SOCという）をほぼ100%に近い状態になるように制御することが行われてきた。ところが近年、車両の燃費向上を目的として蓄電池を用いてエンジン補機類を駆動させたり、回生出力を蓄電する制御が行われるようになってきた。このような制御においては従来の車両と異なり、SOCは100%未満の中間状態で蓄電池が使用される。

【0005】このような充放電制御で正極と負極の構成枚数が同一の鉛蓄電池を使用した場合、充電時の負極の分極が大きくなるために、正極の充電を十分行えないまま充電電流が低下してしまう場合がある。このような充放電制御を繰返して行うことで正極の充電不足によって硫酸鉛が蓄積し、容量低下に至ると推測される。

【0006】また、蓄電池のメンテナンスフリー性を目的として正極格子体としてPb-Ca-Sn合金を用いた場合、従来のPb-Sb系合金を用いた蓄電池に比較して定電圧充電時の充電末期電流は低く、正極における充電不足がさらに進行しやすいという課題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記したような特に正極と負極が同一枚数で構成される極板群を備えた鉛蓄電池、とりわけ正極と負極とがPb-Ca系合金で構成される鉛蓄電池における正極での充電不足を抑制し、長寿命の鉛蓄電池を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記した課題を解決するために、本発明の請求項1記載に係る発明は、正極および負極の格子体にPb-Ca系合金を用い、負極活物質量に対して、カーボンを0.2質量%～0.7質量%および硫酸バリウムを0.5質量%～5.0質量%添加した負極板を用い、セル当たりの正極板と負極板の枚数を同数とした極板群を備えた鉛蓄電池を示すものである。

【0009】また、本発明の請求項2記載に係る発明は、請求項1記載の構成を有する鉛蓄電池において、負極板を袋状セパレータに収納した構成を示すものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の目的は各請求項に記載した構成を実施の形態とすることにより達成できるのであるが、以下には本発明の一実施の形態における構成をその構成の意義を明らかにする根拠理由と共に詳細に説明する。

【0011】本発明の鉛蓄電池の正極および負極の格子体としてPb-Ca合金を用いる。特に正極に関しては過放電後の回復性を勘案してPb-Ca-Sn合金が用いられる。Pb-Ca-Sn合金の正極格子体に正極活物質ペーストが充填される。正極活物質ペーストとしては、従来の一酸化鉛を主成分とする鉛粉を水もしくは水と硫酸を添加して混練して得ることができる。また化成効率の向上を目的として鉛粉として鉛丹を用いることができる。

【0012】負極格子体には負極活物質ペーストが充填される。負極活物質ペーストは正極と同様、一酸化鉛を主成分とする鉛粉を水もしくは水と硫酸とを添加して混練して作製するが、鉛粉中にカーボンおよび硫酸バリウムを添加する。それぞれの添加量は化成終了後の負極活物質に対してカーボンを0.2質量%～0.7質量%および硫酸バリウムを0.5質量%～5.0質量%とする。

【0013】カーボンと硫酸バリウムをそれぞれ0.7質量%および5.0質量%を超えて添加しても寿命サイクル数の伸長はみられず、活物質ペーストの充填性が低下するため、これ以上添加する必要はない。

【0014】活物質ペーストを充填した正極板および負極板を熟成乾燥してそれぞれ未化成の正極板および負極板とする。これら正極板と負極板の同枚数ずつをセパレータを介して積層し、同極性の極板耳部同士を集合溶接して得た極板群を作製する。セパレータとしては微孔性

ポリエチレンシートやガラス繊維を主体とするマットセパレータを用いることができるが、特に微孔性ポリエチレンシートを袋状とし、この袋状セパレータに負極板を収納した極板群構成を用いることが好ましい。

【0015】ところで袋状セパレータに負極板を収納する根拠理由について述べる。負極板を袋状セパレータに収納した蓄電池は、正極板を袋状セパレータに収納した蓄電池に対して、蓄電池使用時の正極板膨張における袋状セパレータの破損という問題を回避でき、負極への電解液の拡散が阻害されることによって、負極の充電受け入れ性が低下し、正極での充電不足が進行しやすくなるためである。よって袋状セパレータに負極板を収納するのが好ましい。

【0016】

【実施例】本発明例および比較例による55D23形自動車用鉛蓄電池（以下、電池という）を作製し、寿命特性の比較を行った。

【0017】①正極板

本発明例および比較例の電池に用いる正極板として、Pb-0.07質量%Ca-1.3wt%Sn合金を段階的に圧延して得た圧延鉛シートをエキスパンド加工して得た格子体（以下、Pb-Ca正極格子という）とPb-2.4質量%Sb-0.22質量%As合金を鋳造して得た格子体（以下、Pb-Sb正極格子という）を準備した。

*

*【0018】これらのPb-Ca正極格子およびPb-Sb正極格子のそれぞれに一酸化鉛を75質量%含み、残部がPb粉であるボールミル式鉛粉を水と希硫酸で混練して得た活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して正極板を得た。

【0019】②負極板

本発明例および比較例の電池に用いる負極板として、Pb-0.07質量%Ca-0.25wt%Sn合金をエキスパンド加工して得た格子体を準備した。この格子体に一酸化鉛を75質量%含み、残部がPb粉であるボールミル式鉛粉を水と希硫酸で混練して得た活物質ペーストを充填し、熟成乾燥して負極板を得た。なお、本実施例においては鉛粉に水と希硫酸とを添加する以前にカーボンおよび硫酸バリウムを添加した。カーボンと硫酸バリウムの添加量は化成終了後の負極活物質質量に対してそれぞれ0.1質量%~0.7質量%および0.2質量%~7.0質量%となるように調整した。

【0020】③セパレータ

0.3mm厚の微孔性ポリエチレンシートを袋状に加工した。

【0021】上記の①~③で準備した正極板、負極板およびセパレータを用いて表1に示す構成で本発明例および比較例の電池を作製した。

【0022】

【表1】

電池記号	極板群		正極格子合金	カーボン添加量(質量%)	硫酸バリウム添加量(質量%)	備考
	構成枚数(正極/負極)	セパレータ				
A-1	5/5	負極収納	Pb-Ca	0.1	0.2	比較例
A-2	↑	↑	↑	↑	2	↑
A-3	↑	↑	↑	↑	7	↑
B-1	↑	↑	↑	0.2	0.2	↑
B-2	↑	↑	↑	↑	0.5	好ましい本発明例
B-3	↑	↑	↑	↑	5	↑
B-4	↑	↑	↑	↑	7	比較例
C-1	↑	↑	↑	0.5	0.2	↑
C-2	↑	↑	↑	↑	0.5	好ましい本発明例
C-3	↑	↑	↑	↑	5	↑
C-4	↑	↑	↑	↑	7	比較例
D-1	↑	↑	↑	0.7	0.2	↑
D-2	↑	↑	↑	↑	2	↑
D-3	↑	↑	↑	↑	7	↑
E-1	↑	正極収納	↑	0.1	0.2	↑
E-2	↑	↑	↑	0.5	0.5	本発明例
F-1	↑	負極収納	Pb-Sb	0.1	0.2	比較例
F-2	↑	↑	↑	0.5	0.5	↑
G-1	5/6	↑	Pb-Ca	0.1	0.2	↑
G-2	↑	↑	↑	0.5	0.5	↑

【0023】表1に示した各電池について自動車用で放電が深く入る傾向の使われ方を想定した試験パターンで寿命試験を行った。寿命試験条件としてJIS D53

01で規定する軽負荷寿命試験での4分放電-10分充電のサイクルを8分放電-18分充電として行った。その結果を表2に示す。なお、試験結果は表1の電池A-

1の寿命サイクル数を100とした百分率で示した。

*【表2】

【0024】

*

電池記号	寿命サイクル数 (電池A-1を100とした場合の百分率、%)	備考
A-1	100	比較例
A-2	108	↑
A-3	110	↑
B-1	130	↑
B-2	135	好ましい本発明例
B-3	139	↑
B-4	142	比較例
C-1	142	↑
C-2	150	好ましい本発明例
C-3	152	↑
C-4	154	比較例
D-1	144	↑
D-2	152	↑
D-3	154	↑
E-1	134	↑
E-2	146	本発明例
F-1	145	比較例
F-2	150	↑
G-1	129	↑
G-2	150	↑

【0025】表2に示した結果から、正極格子を構成している合金がPb-Ca合金であり、極板群を構成する極板枚数が正極と負極で同一であり、特に負極がセパレータに収納された電池において、負極活物質中のカーボン添加量を0.2質量%～0.7質量%、硫酸バリウム添加量を0.5質量%～5.0質量%とすることにより、深い放電を想定した寿命試験において、良好な寿命特性を得ることができる。

【0026】カーボン添加量が0.1質量%の電池A-1、A-2、A-3もしくは硫酸バリウム添加量が0.2質量%である電池A-1、B-1、C-1、D-1では正極活物質に硫酸鉛の蓄積が見られた。これらの電池については負極の硫酸鉛の蓄積は正極ほど進行していないが、活物質粒子径は初期から成長し、粗大化していた。

【0027】これらのことから、これら比較例の電池では充放電が進行するにしたがい、負極活物質の表面積が減少し、もともとの負極見かけ面積が正極5枚/負極6枚の電池に比較して少ないこととあいまって、負極の反応表面積が減少し、充電末期電流が減少することによって、正極が充電不足になったと推測される。

【0028】一方、カーボン添加量を0.2質量%～0.7質量%かつ硫酸バリウム添加量を0.5質量%～5.0質量%とした本発明の構成における電池B-2、B-3、C-2、C-3、E-2については負極へのカーボン添加による導電性向上と、硫酸バリウムの負

極活物質の微細化による多孔質な反応表面積の増大効果により、充放電サイクル中における負極の反応表面積の低下を抑制することによって、正極での充電不足を抑制したと推測される。

【0029】このような本発明の効果は特に極板構成枚数が正極と負極とで同一であって、正極格子合金がPb-Ca合金で構成される電池で顕著である。正極枚数が負極枚数よりも少ない構成である電池G-1、G-2では負極での反応表面積の減少が正極の充電不足にそれほど影響しないからである。また、正極格子合金がPb-Sb合金で構成される電池F-1、F-2においては充放電サイクル中に正極格子中のSbが負極に移行することによって負極の充電電位をより貴の方向に移行させることによって充電末期電流を増大させる。この充電末期電流の増大によってこれらの電池F-1、F-2では正極の充電不足という本発明の課題が殆ど発生しない。

【0030】また、正極をセパレータに収納した電池E-1、E-2の寿命特性は負極活物質中のカーボン量、硫酸バリウム量にそれほど影響されず安定した値を示す。

【0031】そして、セパレータについて特に負極をセパレータに収納した電池において本発明の効果をより顕著に得ることができる。負極のセパレータへの収納は負極への電解液の拡散を阻害し、負極の充電電位をより卑に移行させ、充電末期電流を低下させるからである。したがって、本発明の効果をより顕著に得るためには負極

7

をセパレータに収納した電池に本発明の構成を適用することが好ましい。

【0032】

【発明の効果】以上、説明したように本発明の構成によればメンテナンスフリー性を目的として正極にPb-Ca合金を用い、材料削減による価格抑制を目的として正

8

極と負極の構成枚数を同一とし、さらには正極の変形によるセパレータ破損を避けるために負極を袋状セパレータに収納した構成の鉛蓄電池において、正極での充電不足とこれに起因する寿命低下を顕著に抑制できるものであり、工業上、極めて有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC18 EE04
5H028 AA05 BB06 EE01 EE04 EE08
HH01
5H050 AA07 BA09 CA06 CB15 DA05
DA09 DA19 EA01 EA08 GA10
HA01